

509.814

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月15日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/031333 A1

(51) 国際特許分類⁷: C11D 1/00, 3/04, 3/14, 3/20, 3/28,
3/37, 3/43, C23G 1/12, 1/06, B08B 1/00, 3/02, 3/08, 7/04

160-0023 東京都 新宿区 西新宿7丁目7番7号 日本
ビル技研株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012147

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI,Atsushi et al.); 〒105-8423
東京都 港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビ
ル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年9月24日 (24.09.2003)

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-287468 2002年9月30日 (30.09.2002) JP

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒100-8071 東京都 千代田区大手町二丁目
6番3号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金子 道郎
(KANEKO,Michio) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市
新富200-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部
内 Chiba (JP). 徳野 清則 (TOKUNO,Kiyonori) [JP/JP];
〒100-8071 東京都 千代田区 大手町二丁目6番
3号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 清水 寛史
(SHIMIZU,Hiroshi) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都 千代
田区 大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内
Tokyo (JP). 出藏 隆輝 (DEKURA,Takateru) [JP/JP]; 〒

(54) Title: CLEANING AGENT AND CLEANING METHOD FOR RIDING TITANIUM AND TITANIUM ALLOY BUILDING MATERIALS OF DISCOLORATION

A1

(54) 発明の名称: チタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤、および変色除去洗浄方法

WO 2004/031333

(57) Abstract: A cleaning agent for removing discolored parts of titanium building materials, which comprises a water-soluble inorganic salt, an organic acid or a salt thereof, a surfactant, and an oxygen-containing hydrophilic hydrocarbon solvent as the essential components and contains a discoloration inhibitor, a fluororesin, and/or an abrasive at need; and a cleaning method for removing discolored parts of titanium building material, which comprises applying the cleaning agent to discolored parts of a titanium building material with a brush with bristles set thereon or a sponge roller, either aging the coating or rubbing the coated areas with a nonwoven fabric or a resin foam, and then removing the discolored parts by washing with water.

(57) 要約: 建材用チタンの変色部分の除去洗浄剤は、少なくとも水に可溶な無機酸塩、有機酸若しくは有機酸塩、界面活性剤、親水性含酸素炭化水素溶剤が含有されてなり、さらに任意に変色抑制剤、フッ素樹脂、研磨材により構成されている。建材用チタンの変色部分の洗浄方法は、刷毛を植え付けたブラシ若しくはスポンジローラーを用いて塗布し、塗膜を養生後あるいは塗布後塗布部分を不織布若しくは樹脂発泡体で磨き掛け後、水洗により変色部分を除去する。

明細書

チタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤、および変色除去洗浄方法

発明の技術分野

本発明は、屋根、壁、モニュメントなどの屋外用途に長期間使用されたチタンおよびチタン合金建材の表面に生じた変色部分を除去して、変色前の表面状態に戻すと共に、さらに、洗浄後の耐変色性を向上させる効果を有する洗浄剤に関するものである。

背景技術

チタンは、塩化物に対して、優れた耐食性を有することから、海浜地区の屋根、壁のような建材用途に用いられている。チタンが屋根材等に使用されはじめてから約10数年を経過するが、これまで腐食が発生したと報告された例はない。

しかしながら、使用環境によっては長期間に渡って使用されたチタン表面が、暗い金色に変色する場合がある。変色は、チタン表面で酸化チタン層が数 10 nm の厚みに成長し、干渉作用によって変色するもので、極表面層に限定されることから、チタンの防食機能を損なうものではない。ただし、意匠性の観点からは、問題となる場合がある。

変色の発生原因は、酸性雨によって、チタン表面の酸化チタン層が成長した結果、干渉作用によって発生するものであるから、このような酸化チタン層を除去することによって、変色前の表面状態に戻すことが可能となる。

しかしながら、酸化チタンは、化学的に安定な化合物であること

から、化学的に溶解させるためには、通常、チタン製造工程の酸洗工程で用いられているような硝酸とフッ酸の混合溶液を、変色した部分に塗布する必要がある。この場合、素地のチタンも激しく溶解させるために、変色前の表面状態に戻すことは難しい。また、機械的な方法として、研磨材を用いて、変色部分を研磨する方法もあるが、変色の発生原因となっている酸化チタン層の厚みは、わずか数 10 nm の厚みであり、素地のチタン表面までも研磨し、表面外観を変化させる危険性がある。ただし、従来技術としては、素地の外観変化をある程度容認し、酸洗あるいは研磨によって、変色層を除去する方法がとられている（たとえば、材料とプロセス、第144回秋季講演大会、CAMP-ISIJ Vol.15(2002)-1306）。

また、変色の発生原因となる炭化チタンの析出層は、変色原因となっている酸化チタン層の下部のチタン素地の表面層に存在しているため、酸化チタン層を除去したとしても、炭化チタンがチタン表面層に残存するため、洗浄後、長期間の使用の内に、変色が再発する危険性がある。

このように、チタンおよびチタン合金建材の変色部分の除去は困難な課題であり、さらに、除去後の耐変色性を向上させることは、さらに困難な課題となっている。

本発明は、上記現状に鑑み、チタンおよびチタン合金建材の表面に発生した変色部分を、素地の外観を損なわずに除去する洗浄剤、ならびに、除去後の変色を抑制する変色除去洗浄剤、および変色除去洗浄方法を提供することを課題とする。

発明の開示

本発明者らは、チタン素地の外観を損なわずに、変色の発生原因となっているチタン表面の酸化チタン層および炭化チタンの析出層

の除去、および除去後の耐変色性の向上を目的に鋭意検討した結果、以下の知見を得た。

本発明者らは、洗浄剤を適度な粘性を保つ弱酸性の液体とすることにより、塗布・洗浄時に周囲に飛散することなく、チタンおよびチタン合金建材の変色部分を除去できることを見出した。また、洗浄液に水分の蒸発を制御する働きを有する親水性含酸素炭化水素を含有させることによって塗布後の乾燥性を調節できることを見出した。さらに、極度の変色に対し、塗布後の養生時間を調整することにより、変色部分を除去することが可能であることを見出した。またさらに、塗布作業後の磨き作業で、チタンおよびチタン合金建材の表面に保護皮膜が形成でき、さらに変色の発生を抑止できることを見出した。

すなわち、本発明者らは、上記知見に基づき、水に可溶な無機酸塩、有機酸若しくは有機酸塩、界面活性剤及び親水性含酸素炭化水素、さらに必要に応じて、増粘剤、変色抑制剤、フッ素樹脂、研磨材を組み合わせた所望の効果を有する洗浄剤、および洗浄方法を開発するに至ったものである。

本発明は、かかる知見に基づいて完成されたもので、その要旨とするところは、以下の通りである。

[1] 少なくとも水に可溶な無機酸塩、有機酸若しくは有機酸塩、界面活性剤、親水性含酸素炭化水素溶剤、および水を含有することを特徴とするチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[2] 前記洗浄剤が、下記(1)、(2)の少なくとも1方を満たすことを特徴とする前記[1]に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤：

(1) 前記洗浄剤が、増粘剤の一種若しくは二種以上を含有する；及び

(2) 前記洗浄剤の粘度（常温、B型粘度計による測定）が、100～10000 mPa・sである。

[3] 前記洗浄剤が、下記〔3〕、〔4〕の少なくとも1方を満たすことを特徴とする前記〔1〕または〔2〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

(3) 前記洗浄剤が、フッ素樹脂の一種若しくは二種以上、および研磨材の一種若しくは二種以上を含有する；及び

(4) 前記洗浄剤が、変色抑制剤の一種若しくは二種以上を含有する。

[4] 無機フッ素化合物の塩の配合量が0.5～5.0質量%である、上記〔3〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[5] 有機酸若しくは有機酸塩が、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、グルコン酸、ヒドロキシ酢酸、エチレンジアミン4酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミノペンタ酢酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸、又はこれらの有機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などのその塩から選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕～〔4〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[6] 有機酸若しくは有機酸塩の配合量が2～15質量%である、上記〔1〕～〔5〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[7] 界面活性剤は、HLB（親水親油バランス）値が12以上である、上記〔1〕～〔6〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[8] 有機酸若しくは有機酸塩が、ポリオキシエチレンアルキル

エーテル酢酸およびそのナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸およびそのナトリウム塩、ジアルキルスルホコハク酸およびそのナトリウム塩等のアニオン系界面活性剤、及びポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のノニオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕～〔7〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

〔9〕 界面活性剤の配合量は2～10質量%である、上記〔1〕～〔8〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

〔10〕 親水性含酸素炭化水素が、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、低分子量ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、1，3-ブantanジオール、グリセリン、メチルジグリコール、メチルトリグリコール、エチルジグリコール、エチルトリグリコール、ブチルジグリコール、ブチルトリグリコール、N-メチルピロリドンから選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕～〔9〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

〔11〕 親水性含酸素炭化水素の配合量は5～20質量%である、上記〔1〕～〔10〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

〔12〕 増粘剤は、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、グアーガム、キサンタンガム、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドンから選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕～〔11〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[13] 増粘剤の配合量は0.2～1.5質量%である、上記〔1〕～〔12〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[14] 変色抑制剤は、メルカプトベンゾチアゾール系、トリアゾール系、イミダゾール系、チオ尿素系の変色抑制剤から選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕～〔13〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[15] 変色抑制剤の配合量は0.1～1.5質量%である、上記〔1〕～〔14〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[16] フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレーンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕～〔15〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[17] フッ素樹脂の配合量は0.3～2.0質量%である、上記〔1〕～〔16〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[18] 研磨材が、ダイヤモンド、エメリー、ガーネット、コランダム、鋼玉、ケイ砂、炭化ケイ素、アランダム、酸化セリウム、酸化ジルコニア、 γ -アルミナ、酸化クロミウムから選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕～〔17〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[19] 研磨材の配合量は10～30質量%である、上記〔1〕～〔18〕に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

[20] 上記〔1〕～〔19〕に記載の変色除去洗浄剤をチタン

およびチタン合金建材の変色部分に塗布した後、所定時間静置し、その後、塗布部を水洗することにより前記洗浄剤を除去する、チタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

[21] チタンおよびチタン合金建材の変色部分に塗布した変色除去洗浄剤を、所定時間静置後に、高圧水洗（30～100kg/cm²、10～50L/分程度）または低圧スプレー水洗（10kg/cm²以下、5～30L/分程度）によって除去する、上記〔20〕に記載のチタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

[22] 前記塗布した後、必要に応じて所定時間静置し、水洗を行う前に、前記塗布部に磨き掛けを行うことを特徴とする上記〔20〕または〔21〕に記載のチタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

[23] 研磨後の水洗して変色除去洗浄剤を除去する、上記〔22〕に記載のチタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

[24] 変色除去洗浄剤の塗布量が50～200g/m²である、上記〔20〕～〔23〕に記載のチタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

発明の実施の形態

本発明のチタンおよびチタン合金建材の変色部分の変色除去洗浄剤（以下、変色除去洗浄剤と略称する）は、複数の洗浄成分の相互作用によって、チタンおよびチタン合金建材の強力な変色除去効果を生じさせたものであり、水に可溶な無機酸塩、有機酸および有機酸塩が建材用チタンの変色部分と化合し、さらに水および界面活性剤の洗浄力により、チタンおよびチタン合金建材の変色部分の除去を行うものである。

本発明の変色除去洗浄剤は、無機酸塩、有機酸若しくは有機酸塩

、界面活性剤、および親水性含酸素炭化水素（溶剤）、水からなる。洗浄剤の酸性度は、pH 4.0～5.5が望ましく、該範囲において、チタンおよびチタン合金建材の変色部分の洗浄除去効果が最大となる。洗浄剤の酸性度が前記範囲となるように、必要に応じて、アルカリ性水溶液で調整する。アルカリ性水溶液としてはアンモニア水が好ましく、苛性ソーダ、重炭酸ソーダ、これに準ずるアルカリ溶液を使用できる。

本発明の変色除去洗浄剤の成分について、以下に説明する。

本発明の変色除去洗浄剤に用いる無機酸塩は、チタンおよびチタン合金建材の変色を除去する機能を有しており、変色部分に対して反応性を有する無機フッ素化合物の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）が好ましい。無機フッ素化合物の塩としては、例えば、フッ化ソーダ、フッ化カリウム、フッ化アンモニウム、ホウフッ化アンモニウム、ケイフッ化アンモニウム等が挙げられ、單一種または複数種の使用が可能である。本発明の変色除去洗浄剤中のフッ素化合物の塩の配合量はチタンおよびチタン合金建材の変色部分の変色度合いにもよるが、0.5～5.0質量%が好ましく、より好ましくは0.7～3.0質量%である。0.5質量%未満の場合は変色除去能が弱く、5.0質量%超では水に対する溶解度が劣るため好ましくない。

本発明の変色除去洗浄剤に用いる有機酸および有機酸塩は、チタンおよびチタン合金建材の変色部分の酸化チタン層に混入しているカルシウムを、カルシウム塩に変えて、洗浄剤中に溶解または分散する機能を有し、変色除去助剤としての働きをする。有機酸としては、例えば、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、グルコン酸、ヒドロキシ酢酸、エチレンジアミン4酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン4酢酸、ジェチレント

リアミノペント酢酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸等が挙げられ、その塩類としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が挙げられる。前記有機酸および有機酸塩は、単一種または複数種が使用可能である。

本発明の変色除去洗浄剤中の有機酸および有機酸塩の配合量は、チタンおよびチタン合金建材の変色部の変色度合いにもよるが、2～15質量%が好ましく、より好ましくは3～10質量%である。2質量%未満の場合はカルシウム除去能が弱く、15質量%超では水に対する溶解度が劣るため好ましくない。

本発明の変色除去洗浄剤に用いる界面活性剤は、洗浄剤の界面張力の低下により、チタンおよびチタン合金建材の変色部分への洗浄剤の浸透性と濡れ性を向上し、洗浄効果を最大にするのに有効な機能を発揮する。界面活性剤の種類としては、アニオン系、ノニオン系が有効であり、また、親水性の基となるHLB（親水親油バランス）値は好ましくは12以上である。HLB値が12未満では水不溶性となり好ましくない。

アニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸およびそのナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸およびそのナトリウム塩、ジアルキルスルホコハク酸およびそのナトリウム塩、等が挙げられ、ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、等が挙げられる。前記界面活性剤は、アニオン系およびノニオン系の単一種または複数種の使用が可能である。本発明の変色除去洗浄剤中の界面活性剤の配合量は、2～10質量%が好ましく、より好ましくは3～6質量%である。前記範囲外では、界面活性剤として望ましい効果が得にくいため好

ましくない。

本発明の変色除去洗浄剤に用いる親水性含酸素炭化水素（含酸素炭化水素溶剤）は、水分の蒸発を抑制する働きを有し、水に可溶な含酸素炭化水素を配合することによって洗浄剤塗布後の乾燥性を調整し、また、各種配合剤に対する相溶性、凍結防止能をも改良する。親水性含酸素炭化水素としては、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、低分子量ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、1, 3-ブタンジオール、グリセリン、メチルジグリコール、メチルトリグリコール、エチルジグリコール、エチルトリグリコール、ブチルジグリコール、ブチルトリグリコール、N-メチルピロリドン、等が挙げられる。前記親水性含酸素炭化水素は、単一種または複数種の使用が可能である。本発明の変色除去洗浄剤中の親水性含酸素炭化水素の配合量は、5～20質量%が好ましく、より好ましくは10～15質量%である。前記範囲外では、水分の蒸発抑制能として望ましい効果が得にくいため好ましくない。

本発明の変色除去洗浄剤に用いる水は、溶媒として機能するものであり、水道水、イオン交換水、蒸留水若しくはそれに準ずる精製水が好適にも用いられる。

また、本発明の変色除去洗浄剤は、上記構成に加えて、必要に応じて以下の成分の1種または2種以上を添加することが可能である。

本発明の変色除去洗浄剤に用いる増粘剤は、変色除去洗浄剤に配合されることによって粘度（粘性）の調整が可能となり、飛散防止、ダレ止め防止の効果を発揮する。増粘剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、グアーガム、キサンタンガム、カルボキシビニルポリマー、ポ

リエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、等が挙げられる。前記増粘剤は、単一種または複数種の使用が可能である。本発明の変色除去洗浄剤中の増粘剤の配合量は、0.2～1.5質量%が好ましく、より好ましくは0.3～1.0質量%である。前記範囲外では、増粘剤として望ましい効果が得にくいため好ましくない。

本発明の変色除去洗浄剤の粘度（粘性）は、100～10000 mPa・s（常温、B型粘度計、30 rpmにより測定）が好ましい。前記範囲においては、塗布により周囲に液が飛散することがなく、特に垂直に立設されたチタンおよびチタン合金建材に塗布する場合、液ダレを防止して塗布膜生成することが可能になるため、変色除去洗浄剤として機能させることも容易となる。

本発明の変色除去洗浄剤に用いる変色抑制剤は、チタンおよびチタン合金建材の変色抑制剤であるメルカプトベンゾチアゾール系、トリアゾール系、イミダゾール系、チオ尿素系の変色抑制剤が挙げられる。具体的には、例えば、メルカプトベンゾチアゾールのプロピオン酸、メルカプトベンゾチアゾールのコハク酸、ベンゾトリアゾール、メチルイミダゾール、メチルメルカプトテトラゾール、チオ尿素、ジメチルチオ尿素、トリメルカプト-S-トリアジンのナトリウム塩、等が挙げられ、単一種または複数種が使用可能である。本発明の変色除去洗浄剤中の変色抑制剤の配合量は、0.1～1.5質量%が好ましく、より好ましくは0.3～1.0質量%である。前記範囲外では、変色抑制剤として望ましい効果が得にくいため好ましくない。

本発明の変色除去洗浄剤は、フッ素樹脂および研磨材の両方を添加することによって変色抑制剤としても機能し、変色部分を洗浄した後に磨き掛けを行うことにより、該変色部分の表面にフッ素樹脂皮膜を付与し、変色を防止することができる。

本発明に用いるフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンが代表的であるが、本発明に用いるフッ素樹脂としては、低表面エネルギーを有する低分子量ポリテトラフルオロエチレンが適しており、チタンおよびチタン合金建材表層における変色物質の生成が有効に防止できる。低分子量ポリテトラフルオロエチレンは、テロメリゼーション若しくは放射線切断による低分子量化のいずれの方法で作製したものも使用可能である。低分子量ポリテトラフルオロエチレンは、分子量が2000～500000が好ましく、より好ましくは2000～25000である。低分子量ポリテトラフルオロエチレンは、低分子量ポリテトラフルオロエチレンだけからなるもの、または希釈分散液（例えば、含有量10～20質量%の分散液）等の商品形態のものがあるが、いずれの商品形態のものであっても好適に使用できる。

本発明の変色除去洗浄剤中のフッ素樹脂の配合量は、0.5～3.0質量%が好ましく、より好ましくは0.3～2.0質量%である。

本発明に用いる研磨材としては、チタンおよびチタン合金建材の変色部分の変色を除去するのに有効な種類、硬度および微細粒径の無機質微細粒子から選択される。例えば、ダイヤモンド、エメリー、ガーネット、コランダム、鋼玉、ケイ砂、炭化ケイ素、アランダム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、 γ -アルミナ、酸化クロミウム、等が挙げられる。研磨材の硬度は、7（旧モース）以上が好ましく、より好ましくは8（旧モース）以上である。硬度7未満では研磨材としての効果が得られにくいため好ましくない。研磨材は、単一種または複数種が使用可能であり、その平均粒径は、1～100 μm が好ましく、より好ましくは30～50 μm である。平均

粒径が前記範囲外では、研磨材としての効果が得られにくいため好ましくない。本発明の変色除去洗浄剤中の研磨材の配合量は、10～30質量%が好ましく、より好ましくは15～25質量%である。前記範囲外では、研磨材として望ましい効果が得にくいため好ましくない。

本発明の変色除去洗浄剤を用いた洗浄方法について、以下に説明する。

本発明の変色除去洗浄剤は、チタンおよびチタン合金建材の変色部分に塗布された後、該変色部に浸透して、水洗による洗浄で容易に変色部の除去を行うことができる。

塗布方法は、本発明の変色除去洗浄剤を変色部分に塗ることが可能であれば任意の手段でよいが、刷毛を植え付けたブラシでの塗布、スポンジローラーまたは塗装用ローラー等による塗布が好ましい。

チタンおよびチタン合金建材の変色部分に塗布された変色除去洗浄剤は、一定時間静置後に、例えば、高压水洗（30～100kg/cm²、10～50L/分程度）、低压スプレー水洗（10kg/cm²以下、5～30L/分程度）、等の水洗によって除去洗浄できる。

変色除去洗浄剤を塗布後、一定時間静置する処置は、洗浄液が変色部分に浸透および溶解するのに有効であり、強固な変色部分の除去を効率的に行うことができる。前記静置時間は、変色部分の膜厚や付着強度等に対応した最適時間が選択される。静置時間としては、例えば、高気温（25～35℃程度）の環境下では、短時間（例えば10～15分程度）でも可能であるが、低気温（0～15℃程度）の環境下では、それよりも長時間（例えば15～30分程度）必要となる場合がある。

水洗後の乾燥は、チタンおよびチタン合金建材の表面に悪影響を与えるものでなければ特に限定はないが、常温自然乾燥が好ましい。

また、本発明のフッ素樹脂や研磨材の配合された変色除去洗浄剤は、刷毛を植え付けたブラシまたはスポンジローラー、塗装ローラー等で塗布することが可能である。前記洗浄剤は塗布後の静置時間を必要とせず、樹脂質布織布等の研磨布を用いて手動若しくは電動研磨器具で磨き掛けが可能であり、強固な変色部分の除去を効率的に単時間で行うことができる。

研磨後の水洗は、例えば、高圧水洗（30～100 kg/cm²、10～50 L/分程度）、低圧スプレー水洗（10 kg/cm²以下、5～30 L/分程度）、等の水洗によって除去洗浄できる。水洗後の乾燥は、チタンおよびチタン合金建材の表面に悪影響を与えるものでなければ特に限定はないが、常温自然乾燥が好ましい。なお、水洗による排水は、消石灰水溶液により中和し凝集剤等を用いて沈澱分離処理をすることが可能になる。

本発明の変色除去洗浄剤の塗布量は、チタンおよびチタン合金建材の変色部分の変色度合いにもよるが、例えば、50～200 g/m²が好ましく、より好ましくは80～150 g/m²である。

尚、本発明の変色除去洗浄剤は、本発明の効果を特に害さない限りにおいては、改変あるいは部分的な変更および付加は任意であって、いずれも本発明の範囲内である。

実施例

本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、実施例は例示であって、本発明を拘束するものではない。

（配合例1）

表 1 に示す成分を使用して、本発明の変色除去洗浄剤を調製した

表 1

成 分		配合量 (質量%)
フッ化ソーダ	(森田化学製)	1. 0
フッ化カリウム	(森田化学製)	0. 9
クエン酸アンモニウム	(扶桑化学製)	5. 0
ヒドロキシ酢酸 (70 質量%)	(米国デュポン社製)	4. 0
エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム	(キレスト製)	1. 0
ヒドロキシエタンジホスホン酸	(日本化学工業製)	1. 0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	(ライオン製)	3. 0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸	(ライオン製)	2. 0
メルカプトベンゾチアゾールコハク酸 (ガイギースペシャリティーケミカルズ社製)		0. 3
ジメチルチオ尿素	(川口化学工業製)	0. 2
ポリエチレングリコール # 400	(日本油脂製)	15. 0
精製水		66. 6
		100

ポリエチレン容器 A に、表 1 に示す規定の通りに秤量したフッ化ソーダ、フッ化カリウム、クエン酸アンモニウム、ヒドロキシ酢酸、エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム、ヒドロキシエタンジホスホン酸を入れ、さらに、精製水を全量加え、攪拌しながら固形物を完全に溶解させた。

ポリエチレン容器 B に、表 1 に示す規定の通りに秤量したポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、メルカプトベンゾチアゾールコハク酸、ジメチルチオ尿素を入れポリエチレングリコール # 400 を加え、攪拌しながら完全に溶解させた。

次に、ポリエチレン容器 A 内に容器 B の内容物を加えて攪拌し、均一に混合し調合した。

混合後の溶液は、粘度 (常温、B 型粘度計、30 rpm) による測

定) が 80 mPa・s で、pH が 4.0 であった。これに、28 質量% のアンモニア水を少量加え、pH 5.0 に調整したものを変色除去洗浄剤(洗浄剤 1)として用いた。

(配合例 2)

表 2 に示す成分を使用して、本発明の変色除去洗浄剤を調整した。

表 2

成 分		配合量 (質量%)
ホウフッ化アンモニウム	(森田化学製)	0.5
フッ化ナトリウム	(森田化学製)	1.0
クエン酸アンモニウム	(扶桑化学製)	5.0
ヒドロキシ酢酸(70 質量%)	(米国デュポン社製)	4.0
エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム	(キレスト製)	1.0
ヒドロキシエタンジホスホン酸	(日本化学工業製)	1.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	(ライオン製)	3.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸	(ライオン製)	2.0
メルカプトベンゾチアゾールコハク酸 (ガイギースペシャリティーケミカルズ社製)		0.3
トリメルカプト-S-トリアジンナトリウム	(三協化成製)	0.2
ポリエチレングリコール #300	(日本油脂製)	15.0
キサンタンガム	(CP ケルコ社製)	0.4
精製水		66.6
		100

ポリエチレン容器 C に、表 2 に示す規定の通りに秤量したフッ化ソーダ、ホウフッ化アンモニウム、クエン酸アンモニウム、ヒドロキシ酢酸、エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム、ヒドロキシエタジホスホン酸を入れ、さらに、精製水を全量加え、攪拌しながら固形物を完全に溶解させた。

ポリエチレン容器 D に、表 2 に示す規定の通りに秤量したポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、メルカプトベンゾチアゾールコハク酸、トリメルカプト

—S—トリアジンナトリウム、ポリエチレングリコール#300、キサンタンガムを加え、攪拌しながら均一な分散液とした。

次に、ポリエチレン容器C内にポリエチレン容器Dの分散液を加えながら攪拌し、全量添加後、200 rpmで3時間攪拌し粘稠な液体を得た。

前記液体の粘度（常温、B型粘度計、30 rpmによる測定）は700 mPa·sで、pHは4.0であった。これに、28質量%アンモニア水を少量加え、pH 5.0に調整したものを変色除去洗浄剤（洗浄剤2）として用いた。

(配合例3)

表3に示す成分を使用して、本発明の変色除去洗浄剤を調整した。

表3

成 分		配合量 重量%
フッ化ナトリウム	(森田化学製)	1.0
クエン酸アンモニウム	(扶桑化学製)	5.0
ヒドロキシ酢酸(70質量%)	(米国デュポン社製)	4.0
エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム	(キレスト製)	1.0
ヒドロキシエタンジホスホン酸	(日本化学工業製)	1.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	(ライオン製)	3.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸	(ライオン製)	2.0
メルカプトベンゾチアゾールコハク酸 (ガイギースペシャリティ 一ケミカルズ社製)		0.3
トリメルカブト—S—トリアジンナトリウム	(三協化成製)	0.2
ポリエチレングリコール#300	(日本油脂製)	15.0
キサンタンガム	(CPケルコ社製)	0.4
アルミナ微粒子	(昭和電工製)	20.0
ポリテトラフルオロエチレン(15質量%分散液)(米国デュポン社製)		6.0
精製水		41.1
		100

ポリエチレン容器Eに、表3に示す規定の通りに秤量したフッ化ナトリウム、クエン酸アンモニウム、エチレンジアミン4酢酸4ナ

トリウム、ヒドロキシ酢酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸、トリメルカブト－S－トリアジンナトリウムを入れ、精製水を全量加え、攪拌しながら固形物を完全に溶解させた。

ポリエチレン容器Fに、表3に示す規定の通りに秤量したポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸、メルカブトベンゾチアゾールコハク酸、ポリエチレングリコール#300を加え均一に攪拌混合した溶液に、秤量したキサンタンガムを少量づつ加え、均一な分散液とした。

次に、ポリエチレン容器Eにポリエチレン容器Fの分散液を加えながら攪拌し、全量添加後更にポリテトラエチレン分散液を加え、200 rpmで6時間攪拌し粘稠な液体を得た。更にポリエチレン容器Eに規定通りに秤量したアルミナ微粒子を少量づつ加え、添加後200 rpmで2時間攪拌し、均一な粘稠液を得た。

この粘稠液の粘度（常温、B型粘度計、30 rpmによる）は3200 mPa・sで、pHは4.5であった。これに28質量%のアンモニア水を少量添加し、pH 5.0に調整したものを使色除去洗浄剤（洗浄剤3）として用いた。

（実施例1）

試験用の試験片は、材質はJIS H4600一種、冷間圧延TP270Cである建材用チタンであり、表面仕上げはアルゴンガス雰囲気中で焼鈍を行い、さらに、焼鈍後表面をダル状態にしたロールでロール圧延したダル仕上げで、7年間屋外に暴露したものを用い、JIS K2246 4.2.1により、試験片の寸法は厚さ1.2mm、縦60mm、長さ80mmに裁断した。試験片の色相は金紫色がかった淡い黒色で、色相の膜厚は70～80nm（日本電子（株）製オージェ電子分光測定装置による測定）であった。なお、下記目視観察の評価の基準には、前記建材用チタンの未暴露材

を用いた。

配合例1、配合例2により調整された変色除去洗浄剤（洗浄剤1、洗浄剤2）を用いて、上記試験片の変色部分の除去洗浄試験を行った。洗浄剤1、洗浄剤2の変色除去洗浄剤を刷毛を取り付けたブラシにより、前記試験片に均一に塗布した。洗浄剤1の塗布量は65～70 g/m²で、洗浄剤2の塗布量は95～100 g/m²であった。塗布後養生時間15、30、45分で水道水にて洗浄剤を水洗、乾燥後の試験片の変色部分の変化を観測した。

また、比較例として、市販の中性洗剤（ライオン株式会社製 ママレモン）を用いた洗浄試験結果を比較例1に示す。スポンジを用いて、試験片に均一に塗布し、塗布後、養生時間15、30、45分で、水道水を流しながらスポンジを用いて試験片表面を洗浄した。

洗浄後の試験片の変色部分の評価は、5人以上の観測者による目視により行った。観測者の殆んどが、洗浄剤1または洗浄剤2を用いた養生時間30分後の処理片において、それぞれ、未暴露試験片と同様であると確認した。

表4に、変色除去の試験を行った結果を示す。変色除去割合はJIS K 2246 塩水噴霧試験方法4.3.4に準拠し、測定面積は測定板中の50×50 mmで観測した。評価はA、B、Cの3段階で行い、未暴露材と比較して変色が無いものを評価A、変色が薄く残る（面積率で、0%超10%未満残る）試験片を評価B、変色が面積率で10～20%残る試験片を評価Cとした。また、評価A～Cのアルファベットの右側のカッコ内の値は、洗浄試験前後の色差の測定結果であり、試験前後の色差（ $\Delta E = ((L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2)^{1/2}$ ）によって耐変色性を評価した結果を示す。 $L^*_{\cdot 1}$ 、 $a^*_{\cdot 1}$ 、 $b^*_{\cdot 1}$ は変色試験前の色彩の測定結

果で、 L^* ₂、 a^* ₂、 b^* ₂は、変色試験後の色彩の測定結果で、JIS Z 8729法に規定されている $L^* a^* b^*$ 表色法に基づくものである。

表 4

	洗浄剤塗布後の養生時間（常温）		
	15分後	30分後	45分後
比較例1の塗布変色片	C ($\Delta E=25.4$)	C ($\Delta E=24.7$)	C ($\Delta E=23.8$)
洗浄剤1の塗布変色片	C ($\Delta E=14.3$)	A ($\Delta E=3.4$)	A ($\Delta E=3.2$)
洗浄剤2の塗布変色片	B ($\Delta E=8.3$)	A ($\Delta E=2.8$)	A ($\Delta E=2.7$)
洗浄剤3の塗布変色片	B ($\Delta E=7.9$)	A ($\Delta E=2.6$)	A ($\Delta E=2.5$)

(実施例2)

試験用の試験片は、材質はJIS H 4600一種、冷間圧延T P 270Cである建材用チタンであり、表面仕上げはアルゴンガス霧囲気中で焼鈍を行ったものについて、7年間屋外に暴露したもの用いた。試験片の寸法は、厚さ1.2mm、縦60mm、長さ80mmに裁断した。これに洗浄剤3を塗装用スポンジローラーで塗布した。その塗布量は110～120g/m²であった。

塗布後、直ちにウレタン不織布による磨き掛け器具で往復運動10、30、50ストロークで磨き掛けを行った後、水道水で洗浄し、変色の割合を目視観察した。目視は5人以上の観測者により行われたが、その殆んどが、磨き掛け30ストロークの試験片では、未暴露試験片と同様であると確認した。

表 5

	洗浄剤塗布後ウレタン不織布による磨き掛け回数		
	10ストローク	30ストローク	50ストローク
実施例3の塗布変色片	C	A	B

表5には、変色除去の試験を行った結果を示している。評価はA、B、Cの3段階で行い、未暴露材と比較して変色が無いものを評価A、変色は無いが擦り傷が面積率で5～10%薄く残る試験片を評価B、変色が薄く面積率で10～20%残る試験片を評価Cとした。

産業上の利用可能性

本発明による建材用チタンの変色部分の変色除去洗浄剤によれば下記(1)～(4)等に代表される様々な効果が生れるので、産業上の利用可能性がある。

(1) 水洗によって、チタンおよびチタン合金建材の変色部分の除去が可能な変色除去洗浄剤が提供される。

(2) 本発明の変色除去洗浄剤によれば、簡単な作業によって清浄になったチタンおよびチタン合金建材の箇所への耐変色性に優れたフッ素樹脂皮膜と変色抑制剤の働きで、長期にわたって変色することなく保護される。すなわち大都市のひどい汚染環境に接しても次回の清浄まで変色防止能力がある。

(3) 本発明の変色除去洗浄剤を用いた洗浄作業は、屋外用の屋根や壁等で長期に使用されたチタンおよびチタン合金建材の表面に生じた変色部分の除去作業が、熟練を要することなく行える上、優れた変色除去効果が可能になる。

(4) 本発明の変色除去洗浄剤を用いた洗浄作業は、チタンおよびチタン合金建材を用いて構成されている屋根や隣接する壁に対し、変色除去洗浄剤の飛散や垂れることなく、作業環境が良好になる。さらに、水洗による排水は、消石灰水溶液により中和し凝集剤等を用いて沈澱分離処理をすることが可能になる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも水に可溶な無機酸塩、有機酸若しくは有機酸塩、界面活性剤、親水性含酸素炭化水素溶剤、および水を含有する、チタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。
2. 前記洗浄剤が、さらに下記（1）、（2）の少なくとも一方の要件を満足する、請求項1に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。
 - (1) 前記洗浄剤が増粘剤の一種若しくは二種以上を含有する。
 - (2) 前記洗浄剤の粘度（常温、B型粘度計による測定）が100～10000 mPa·sである。
3. 前記洗浄剤が、さらに下記（3）、（4）の少なくとも一方の要件を満たす、請求項1または2に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。
 - (3) 前記洗浄剤がフッ素樹脂の一種若しくは二種以上および研磨材の一種若しくは二種以上を含有する。
 - (4) 前記洗浄剤が変色抑制剤の一種若しくは二種以上を含有する。
4. 無機フッ素化合物の塩の配合量が0.5～5.0質量%である、請求項3に記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。
5. 有機酸若しくは有機酸塩が、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、グルコン酸、ヒドロキシ酢酸、エチレンジアミン4酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミノペンタ酢酸、ヒドロキシエタンジホスホン酸、又はこれらの有機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などのその塩から選ばれる少なくとも1種である、請求

項 1～4 のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

6. 有機酸若しくは有機酸塩の配合量が 2～15 質量%である、請求項 1～5 のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

7. 界面活性剤は、H L B (親水親油バランス) 値が 1.2 以上である、請求項 1～6 のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

8. 有機酸若しくは有機酸塩が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸およびそのナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸およびそのナトリウム塩、ジアルキルスルホコハク酸およびそのナトリウム塩等のアニオン系界面活性剤、及びポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル等のノニオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～7 のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

9. 界面活性剤の配合量は 2～10 質量%である、請求項 1～8 のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

10. 親水性含酸素炭化水素が、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、低分子量ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、1, 3-ブタンジオール、グリセリン、メチルジグリコール、メチルトリグリコール、エチルジグリコール、エチルトリグリコール、ブチルジグリコール、ブチルトリグリコール、N-メチルピロリドンから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～9 のいずれかに記載のチタンおよびチタン合

金建材用の変色除去洗浄剤。

11. 親水性含酸素炭化水素の配合量は5～20質量%である、請求項1～10のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

12. 増粘剤は、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、グアーガム、キサンタンガム、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドンから選ばれる少なくとも1種である、請求項1～11のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

13. 増粘剤の配合量は0.2～1.5質量%である、請求項1～12のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

14. 変色抑制剤は、メルカプトベンゾチアゾール系、トリアゾール系、イミダゾール系、チオ尿素系の変色抑制剤から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～13のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

15. 変色抑制剤の配合量は0.1～1.5質量%である、請求項1～14のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

16. フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも1種である、請求項1～15のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

17. フッ素樹脂の配合量は0.3～2.0質量%である、請求項1～16のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

18. 研磨材が、ダイヤモンド、エメリー、ガーネット、コランダム、鋼玉、ケイ砂、炭化ケイ素、アランダム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、 γ -アルミナ、酸化クロミウムから選ばれる少なくとも1種である、請求項1～17のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

19. 研磨材の配合量は10～30質量%である、請求項1～18のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材用の変色除去洗浄剤。

20. 請求項1～19のいずれかに記載の変色除去洗浄剤をチタンおよびチタン合金建材の変色部分に塗布した後、所定時間静置し、その後、塗布部を水洗することにより前記洗浄剤を除去する、チタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

21. チタンおよびチタン合金建材の変色部分に塗布した変色除去洗浄剤を、所定時間静置後に、高圧水洗(30～100kg/cm²、10～50L/分程度)または低圧スプレー水洗(10kg/cm²以下、5～30L/分程度)によって除去する、請求項20に記載のチタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

22. 前記塗布した後、必要に応じて所定時間静置し、水洗を行う前に、前記塗布部に磨き掛けを行うことを特徴とする請求項20または21に記載のチタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

23. 研磨後の水洗して変色除去洗浄剤を除去する、請求項22に記載のチタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

24. 変色除去洗浄剤の塗布量が50～200g/m²である、請求項20～23のいずれかに記載のチタンおよびチタン合金建材の変色除去洗浄方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C11D1/00, 3/04, 3/14, 3/20, 3/28, 3/37, 3/43, C23G1/12,
1/06, B08B1/00, 3/02, 3/08, 7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C11D1/00-19/00, C23G1/00-5/06, B08B1/00-13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-335978 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.), 07 December, 2001 (07.12.01), Abstract; Claims (Family: none)	1-24
A	JP 11-256374 A (AICHI STEEL CORP.), 21 September, 1999 (21.09.99), Abstract; Claims (Family: none)	1-24
A	JP 9-241875 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.), 16 September, 1997 (16.09.97), Abstract; Claims (Family: none)	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 26 December, 2003 (26.12.03)	Date of mailing of the international search report 27 January, 2004 (27.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/12147**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-283970 A (NIPPON STEEL CORP.), 29 October, 1996 (29.10.96), Abstract; Claims (Family: none)	1-24
A	JP 4-323392 A (NKK CORP.), 12 November, 1992 (12.11.92), Abstract; Claims (Family: none)	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12147

This international search has been carried out on the basis of the finding that the wording "an organic acid or an organic acid salt" in claim 8 is an error for "a surfactant".

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/12147

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C11D 1/00, 3/04, 3/14, 3/20, 3/28, 3/37, 3/43, C23G 1/12, 1/06, B08B 1/00, 3/02, 3/08, 7/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl' C11D 1/00-19/00, C23G 1/00-5/06, B08B 1/00-13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-335978 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.), 2001.12.07, 要約, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-24
A	JP 11-256374 A (AICHI STEEL CORPORATION), 1999.09.21, 要約, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-24
A	JP 9-241875 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.), 1997.09.16, 要約, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.12.03

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 典之



4V

9360

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-283970 A (NIPPON STEEL CORPORATION), 1996.10.29, 要約, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-24
A	JP 4-323392 A (NKK CORPORATION), 1992.11.12, 要約, 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-24

請求の範囲8における「有機酸若しくは有機酸塩が、」との記載は、「界面活性剤が、」の誤記と認定して国際調査を行った。